

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-304627

(43)公開日 平成7年(1995)11月21日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 7/00	J			
	N			
7/02	Z			
7/06				
7/48				

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21)出願番号	特願平7-47406	(71)出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22)出願日	平成7年(1995)3月7日	(72)発明者	作田 晃司 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
(31)優先権主張番号	特願平6-45717	(74)代理人	弁理士 山本 亮一 (外1名)
(32)優先日	平6(1994)3月16日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 化粧品

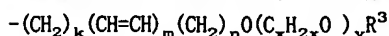
(57)【要約】 (修正有)

【目的】 ポリエーテル変性シリコーンを配合した水系化粧品であって経時で発生する臭いの問題がないものを提供する。

【構成】 一般式 $R^1_a R^2_b SiO_{(4-a-b)/2}$ で示されるシリコーン化合物〔ここで R^1 は同種または異種の炭素数1~10のアルキル基、アリール基、アラルキル基またはフッ素置換アルキル基、 R^2 は一般式 $-(CH_2)_k (CH=CH)_m (CH_2)_n O(C_{xH_{2x}}O)_y R^3$ で示される有機基、 R^3 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基またはアシル基、 a 、 b 、 k 、 m 、 n 、 x 及び y はそれぞれ $1.0 \leq a \leq 2.5$ 、 $0.005 \leq b \leq 1.2$ 、 k は2以上の整数、 m は0または1、 n は1以上の整数であって $k+m+n$ の合計が6以上の整数であり、 x は平均値として2~4、 y は平均値として3~200である〕を配合してなる化粧品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $R^1_a R^2_b SiO_{(4-a-b)/2}$ で示されるシリコン化合物〔ここで R^1 は同種または異種の炭素数1～10のアルキル基、アリール基、アラルキル基またはフッ素置換アルキル基であり、 R^2 は一般式

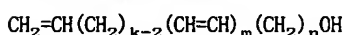


で示される有機基、 R^3 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基またはアシル基であり、 a 、 b 、 k 、 m 、 n 、 x 及び y はそれぞれ $1.0 \leq a \leq 2.5$ 、 $0.005 \leq b \leq 1.2$ 、かつ $1.7 \leq a+b \leq 2.7$ 、 k は2以上の整数、 m は0または1、 n は1以上の整数であって $k+m+n$ の合計が6以上の整数であり、 x は平均値として2～4、 y は平均値として3～200である〕を配合してなる化粧料。

【請求項2】 m が0であり、 $k+n$ の合計が8～20である前記シリコン化合物を配合してなる請求項1に記載の化粧料。

【請求項3】 m が1であり、 $k+m+n$ の合計が7～20である前記シリコン化合物を配合してなる請求項1に記載の化粧料。

【請求項4】 一般式 $R^1_a R^2_b SiO_{(4-a-b)/2}$ （ここで R^1 、 R^2 、 a 、 b は前記に同じ）で示され、かつその出発原料として使用される一般式



（ここで k 、 m 、 n は前記に同じ）で示されるアルコールの未反応物を実質的に含まないシリコン化合物を配合してなる化粧料。

【請求項5】 m が0であり、 $k+n$ の合計が8～20である前記アルコールの未反応物を実質的に含まないシリコン化合物を配合してなる請求項4に記載の化粧料。

【請求項6】 m が1であり、 $k+m+n$ の合計が7～20である前記アルコールの未反応物を実質的に含まないシリコン化合物を配合してなる請求項4に記載の化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は原体自身に臭いがなくだけでなく、水系に乳化剤等として配合された場合であっても、経時で発生する臭いのないポリエーテル変性シリコンを用いた化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエーテル変性シリコンは乳化剤等として優れ、従来、オルガノハイドロジェンシロキサンとポリオキシアルキレンモノアリルエーテルとを、塩化白金酸等の触媒の存在下に付加反応させることによって製造されている。しかしながら、このようにして得られたポリエーテル変性シリコンを乳化系等の水系で使用した場合には経時によって着臭するため、化粧料等の用途には配合が制限されるという欠点があった。この原因は、付加反応の際にポリオキシアルキレンモノアリルエ

ーテルの末端の2重結合が内部転位し、オルガノハイドロジェンシロキサンに反応性のないポリオキシアルキレンモノプロペニルエーテルを生じ、正常な付加反応によって生成したポリエーテル変性シリコン中に不純物として残存するが、この不純物を含有するポリエーテル変性シリコンに水が作用すると、プロペニルエーテル部分が加水分解され、プロピオンアルデヒドを発生するためである。

【0003】この欠点を解決するため、付加反応後の生成物を酸性水溶液で処理することにより、残存するポリオキシアルキレンのプロペニルエーテル部分を加水分解し、臭いの原因となる不飽和基を除去する精製法が開示されている（特開平2-302438号公報参照）。しかしながら、この方法では加水分解処理が不足した場合、臭いが十分に除去されず、安定した品質の製品を維持するのが難しい。また、ポリオキシアルキレン含有量の少ないポリエーテル変性シリコンを処理する場合には比較的容易に臭いを低減化できるが、ポリオキシアルキレン含有量の多いポリエーテル変性シリコン、すなわち臭いを多量に発生する可能性のあるシリコンを処理しようとした場合には、臭いの低減化が難しいという問題点がある。

【0004】一方、特公平5-81292号公報には3-メチル-1-ブテン-3-オール等を開始剤とし、これにアルキレンオキシドを付加した化合物を用い、オルガノハイドロジェンシロキサンと付加反応することによって得られるポリエーテル変性シリコンが開示されている。この方法によれば、原料として使用するポリオキシアルキレン化合物は、末端不飽和基に隣接する炭素原子が4級炭素であるため、オルガノハイドロジェンシロキサンとの付加反応中に不飽和基が転位せず、従って水系に添加された場合でも臭いを生じない。しかしながら、反応に用いられたポリオキシアルキレン化合物は不飽和基として3重結合を有しており、従って正常な付加反応によって生成したポリエーテル変性シリコンは、ケイ素原子に隣接した2重結合を有する（ $-Si-CH=CH-R$ ）。このビニルシラン骨格を有する構造は酸性条件によって加水分解され易く、水系に配合された場合、主成分自身が加水分解する性質を持つものとなり、好ましくない。

【0005】また特公昭51-8440号公報には、3-メチル-1-ブテン-3-オール等を開始剤とし、これにアルキレンオキシドを付加した化合物を用い、オルガノハイドロジェンシロキサンと付加反応することによって得られるポリエーテル変性シリコンが開示されている。この方法は特公平5-81292号の場合と同様に、ポリオキシアルキレン化合物の末端不飽和基に隣接する炭素原子が4級炭素であり、ハイドロジェンシロキサンとの付加反応中に不飽和基が転位しない。さらにこの不飽和基が2重結合であるため、正常な付加反応によって生成したポリエーテル変性シリコンに不飽和基が残留しない。

しかしながら、ここでポリオキシアルキレン化合物を得るために開始剤として使用する不飽和アルコールが容易に入手できる物ではなく、このポリエーテル変性シリコーンを安価に量産化できる方法ではない。またこの開始剤としての不飽和アルコールは3級アルコールであり、これに対するアルキレンオキシドの付加反応性は従来のアリルアルコール（1級アルコール）を使用した場合よりも著しく悪いため、より苛酷な反応条件が必要となり、熱劣化生成物が副生するため好ましくない。

【0006】また、2級あるいは3級アルコールを開始剤としてアルキレンオキシドを付加する場合、1級アルコールよりも反応性が低い。しかしながら、反応初期の段階でアルキレンオキシドが1モル以上付加した成分は、開始剤アルコールよりも反応性が高くなる性質をもっている。そのため、開始剤アルコールにアルキレンオキシドが付加した分子からはスムーズに重合が進行し、結果的に反応性の低い開始剤アルコールの全てが消費されずに一部が残留してしまう事となる。ここで使用する開始剤アルコールは不飽和基を有する構造のため強い不快臭があり、このようにして得られたポリオキシアルキレン化合物は、化粧品用途に使用できるものではない。

【0007】さらに特公昭46-9353号公報には、ポリオキシアルキレン化合物を得るための開始剤とする不飽和アルコールについて、アリルアルコール以外の長鎖アルケノール、またはアルケノン酸を用いる方法が示唆されている。しかしながら、長鎖アルケノン酸を用いて、これにアルキレンオキシドを付加した場合、エステル結合を介してポリオキシアルキレン基が結合することになり、この構造は非加水分解性に劣るため好ましくない。長鎖アルケノールの具体例として、3-シクロオクテン-1-オール等が例示されているが、これらは環状化合物の内部に2重結合を有する化合物であり、オルガノハイドロジェンシロキサンとの反応性に劣るものである。さらにヒドロキシル基も2級アルコールの構造を有しており、アルキレンオキシドとの反応性に劣るため、先に述べたのと同じ問題点を有する。

【0008】また特公平5-51619号公報にも、ケイ素原子とポリオキシアルキレン基が炭素数3~10のアルキレン基を介して結合したシリコーン化合物が示されている。しかし、このアルキレン基が前述の公報の如く、環状化合物の内部に不飽和結合を有する開始剤アルコールに起因している有機基とすると、先に述べたことと同じ問題点が生ずる。また、末端に不飽和基を有する直鎖状であっても、2級または3級アルコールに起因した有機基であった場合にも同じ問題点を有するが、詳細については何ら記述されていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、容易に製造でき、かつ原体自身に臭いがないだけでなく、乳化剤等として水系に配合された場合であっても、経時で発

生する臭いのないポリエーテル変性シリコーンに関して、満足すべき化合物は未だ得られていない。したがって、ポリエーテル変性シリコーンを配合した水系化粧料であって経時で発生する臭いに関し満足できるものはない。本発明はこのような従来技術を改良しようとしてなされたものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】かかる実情に鑑み本発明者は鋭意検討した結果、末端に2重結合を有する1級の長鎖アルケノールを開始剤としてアルキレンオキシドを付加重合したポリオキシアルキレン化合物を得、これをオルガノハイドロジェンシロキサンと付加反応することにより、特別な処理工程なしに臭いのないポリエーテル変性シリコーンが得られ、化粧料に用いるのに好適であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】本発明は臭いのないシリコーン化合物を用いた化粧料に関するものであり、本発明は、一般式 $R^1_a R^2_b SiO_{(4-a-b)/2}$ で示されるシリコーン化合物〔ここで R^1 は同種または異種の炭素数1~10のアルキル基、アリール基、アラルキル基またはフッ素置換アルキル基であり、 R^2 は一般式 $-(CH_2)_k(CH=CH)_m(CH_2)_nO(C_xH_{2x}O)_yR^3$ で示される有機基、 R^3 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基またはアシル基であり、 a 、 b 、 k 、 m 、 n 、 x 及び y はそれぞれ $1.0 \leq a \leq 2.5$ 、 $0.005 \leq b \leq 1.2$ 、かつ $1.7 \leq a+b \leq 2.7$ 、 k は2以上の整数、 m は0または1、 n は1以上の整数であって $k+m+n$ の合計が6以上の整数であり、 x は平均値として2~4、 y は平均値として3~200である〕を配合してなる化粧料に関し、さらに、一般式 $R^1_a R^2_b SiO_{(4-a-b)/2}$ （ここで R^1 、 R^2 、 a 、 b は前記に同じ）で示され、かつその出発原料として使用される一般式 $CH_2=CH(CH_2)_{k-2}(CH=CH)_m(C_xH_2)_nOH$ （ここで k 、 m 、 n は前記に同じ）で示されるアルコールの未反応物を実質的に含まないシリコーン化合物を配合してなる化粧料に関する。

【0012】以下に本発明について詳しく説明する。本発明で用いるシリコーン化合物は、前記のとおり一般式 $R^1_a R^2_b SiO_{(4-a-b)/2}$ で示され、式中の R^1 は同種または異種の炭素数1~10のアルキル基、アリール基、アラルキル基またはフッ素置換アルキル基であり、 R^2 は一般式 $-(CH_2)_k(CH=CH)_m(CH_2)_nO(C_xH_{2x}O)_yR^3$ で示される有機基、 R^3 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基またはアシル基であり、 a 、 b 、 k 、 m 、 n 、 x 及び y はそれぞれ $1.0 \leq a \leq 2.5$ 、 $0.005 \leq b \leq 1.2$ 、かつ $1.7 \leq a+b \leq 2.7$ 、 k は2以上の整数、 m は0または1、 n は1以上の整数であって $k+m+n$ の合計が6以上の整数であり、 x は平均値として2~4、 y は平均値として3~200である。

【0013】そしてこのシリコーン化合物は、一般式 $CH_2=CH(CH_2)_{k-2}(CH=CH)_m(CH_2)_nO(C_xH_{2x}O)_yR^3$ で示されるポリオキシアルキレン化合物と、一般式 $R^1_a H_b SiO$

(4-a-b)/2 で示されるオルガノハイドロジェンシロキサンとを付加反応させることによって製造することができる。また、ポリオキシアルキレン化合物をその原料である一般式 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{k-2}(\text{CH}=\text{CH})_m(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ で示されるアルコールの未反応物を実質的に含まないものとすれば、このアルコールを実質的に含まないシリコン化合物が得られる。

【0014】前記一般式 $\text{R}^1_a\text{R}^2_b\text{SiO}_{(4-a-b)/2}$ 中の R^1 の例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の脂肪族炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の脂環式炭化水素基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；トリフロロプロピル基、ヘプタデカフロロデシル基等のフッ素置換アルキル基などを挙げることができるが、全 R^1 中特にメチル基が50モル%以上であることが望ましい。

【0015】 R^2 は一般式 $-(\text{CH}_2)_k(\text{CH}=\text{CH})_m(\text{CH}_2)_n(\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{O})_y\text{R}^3$ で示される有機基であるが、式中の k 、 m 及び n はそれぞれ k は2以上の整数、 m は0または1、 n は1以上の整数であって、 $k+m+n$ の合計が6以上とされる。しかし好ましくは、 m が0であり、 $k+n$ の合計が8~20であるか、または m が1であり、 n が1以上であり、 $k+m+n$ の合計が7~20である。より好ましくは、 m が0であり、 $k+n$ の合計が8であるか、または k が5であり、 m が1であり、 n が1である。

【0016】末端に2重結合を有するポリオキシアルキレンと、オルガノハイドロジェンシロキサンとの付加反応において、2重結合が転位した非反応性不純物が加水分解性を示すために、水系に配合された場合経時による臭いを発生することはさきに述べた通りである。しかし、この付加反応中に残留した不純物としての不飽和基含有ポリオキシアルキレン化合物において、不飽和基が酸素原子に隣接していなければ、化学的に加水分解性を示さない。先の例でポリオキシアルキレンモノアリルエーテルを用いた場合、不純物として生成するプロベニルエーテル誘導体は、その不飽和基が酸素原子に隣接した構造を有しているために加水分解するのである。本発明では $k+m+n$ の合計を6以上としているが、その根拠は、核磁気共鳴スペクトルによる分析の結果、この合計数が6未満の場合、末端の2重結合が酸素原子に隣接した位置まで転位した生成物を生ずるために加水分解性を有する構造になり、臭いを発生する原因となるが、しかし、 $k+m+n$ の合計が6以上であれば、末端の2重結合が転位したとしても、酸素原子に隣接した不飽和基を持つ化合物とはならず、従って経時で臭いを発生することがないことを見出した点にある。

【0017】なお、 $k+m+n$ の合計が6以上であっても、 m が1で、かつ n が0である場合、この化合物ははじめから酸素原子に隣接した不飽和基を有していること

になり、2重結合の転位の有無にかかわらず加水分解性を示すため、 n は0であってはならない。未反応不飽和基の位置の確認については核磁気共鳴スペクトル(NMR)、特に ^{13}C -NMRを用いるのが有効である。 $k+m+n$ の合計が6以上の場合、末端の2重結合に起因する炭素原子は114及び139ppm付近にシグナルを有する。一方、2重結合が内部転位した構造の場合では約120~135ppmの範囲にシグナルを有する。そして、酸素原子に隣接した不飽和基が生成している場合には、145及び105ppm付近にシグナルを有する。従って、この145及び105ppm付近にシグナルを有するかどうかを見ることによって、加水分解性副生成物の有無を確認できる。

【0018】また、式中の x は平均値として2~4の値であるが、エチレンオキシド単位、プロピレンオキシド単位、ブチレンオキシド単位の中から、1種類あるいは2種類以上を任意に組合せてよい。また、これらのアルキレンオキシド単位はブロック重合体、ランダム重合体の何れでもよい。さらに本発明に係るシリコン化合物に十分な親水性を付与するために、アルキレンオキシド単位中エチレンオキシド単位の含有量が50モル%以上であることが好ましい。 y は平均値として3~200の値であるが、好ましくは平均値として5~100である。 y が平均値として3より小さいと、ポリオキシアルキレン基の分子量が小さすぎるため、十分な親水性が得られない。

【0019】 R^3 の例としては、水素原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の脂肪族炭化水素基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、デカノイル基等のアシル基などを挙げることができるが、水素原子、メチル基、アセチル基であることが好ましい。

【0020】さらに、前記一般式 $\text{R}^1_a\text{R}^2_b\text{SiO}_{(4-a-b)/2}$ 中の a は1.0~2.5であるが、好ましくは1.2~2.3である。 a が1.0より小さいとポリオキシアルキレン含有量が高すぎるためにべたつき性が強く感じられるようになり、また油剤としての滑り性も悪くなる。また a が2.5より大きいと親水性に乏しくなるため、安定な乳化性を維持できなくなる。 b は0.005~1.2であるが、好ましくは0.01~1.0である。 b が0.005より小さいと親水性に乏しくなるため、安定な乳化性を維持できなくなる。また b が1.2より大きいとポリオキシアルキレン含有量が高すぎるために、べたつき性が強く感じられるようになり、また油剤としての滑り性も悪くなる。 $a+b$ は1.7~2.7であるが、好ましくは1.9~2.3である。

【0021】前記付加反応に使用される一般式 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{k-2}(\text{CH}=\text{CH})_m(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{O})_y\text{R}^3$ で示されるポリオキシアルキレン化合物は、一般式 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{k-2}(\text{CH}=\text{CH})_m(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ で示される末端に2重結合を有する長鎖1級アルコールに、アルキレンオキシドを反応させることによ

り得られる。この場合、所定量の開始剤としての長鎖1級アルコールとアルキレンオキシドとを全量同時に仕込んで行ってもよいが、開始剤アルコール1モルに対してアルキレンオキシド1～4モルを反応させ、一度単離精製してから再度反応に供する方が好ましい。単離精製により未反応の開始剤アルコールを低減することができる。化粧品用として用いるためには、未反応の開始剤アルコールは実質的に含有されていないことがよく、具体的には含有量が1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下がよい。

【0022】この長鎖1級アルコールとアルキレンオキシドとの反応に使用される触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド類、塩化アルミニウム、塩化鉄、塩化チタン、フッ化ホウ素-エーテラート錯体等のルイス酸が例示される。

【0023】本発明で使用するシリコン化合物は、前記のようにして得られたポリオキシアルキレン化合物を、一般式 $R^1_nH_bSiO_{(4-a-b)/2}$ で示されるオルガノハイドロジェンシロキサンと、白金触媒（例えば、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸-ビニルシロキサン錯体等）、またはロジウム触媒の存在下に付加反応させることによって製造される。ここで用いられるオルガノハイドロジェンシロキサンは、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよいが、付加反応を円滑に進めるためには主として直鎖状であることが好ましい。

【0024】付加反応を行う際には必要に応じて有機溶剤を使用してもよい。例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール等の脂肪族アルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；n-ペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族または脂環式炭化水素；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が挙げられるが、化粧品用として用いるには、特にエタノールあるいは2-プロパノールを用いるのが好ましい。

【0025】本発明に係るシリコン化合物は原体自身に臭いがいだけでなく、水系に配合された場合であっても経時で臭いを発生しないことを特長としており、油中水型及び水中油型乳化化粧料のいずれにも好適に使用できる。用途としては、従来のポリエーテル変性シリコンが使用されている化粧料に適用でき、油剤、保湿剤、帯電防止剤、粉体処理剤、増粘剤、乳化剤などとして応用できる。具体的には、シャンプー、リンス、トリートメント、セット剤等のヘアケア製品；口紅、ファンデーション、アイライナー等のメイキャップ製品；ハンドクリーム、ハンドローション、サントナーローション、乳液等のスキンケア製品などを挙げることができる。

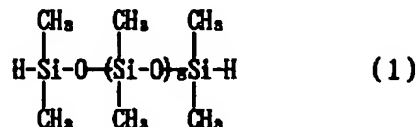
【0026】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお、不飽和基含有量の定量については、試料に過剰量の臭化ヨウ素酢酸溶液を加え、一定時間放置後にヨウ化カリウム水溶液を添加し、チオ硫酸ナトリウム水溶液で逆滴定することにより求めた。

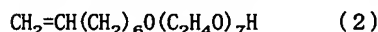
【0027】（合成例1）反応器に下記の平均組成式

（1）で示されるオルガノハイドロジェンシロキサン726重量部と、

【化1】



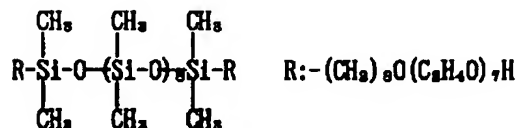
7-オクテン-1-オールにエチレンオキシドを付加して得られ、未反応の7-オクテン-1-オール含有量が0.5重量%以下で臭いがなく、下記の平均組成式（2）で示されるポリオキシアルキレン化合物



872重量部、及びエタノール400重量部を仕込み、これに塩化白金酸2重量%のエタノール溶液0.2重量部を加え、溶剤の還流下に5時間反応した。

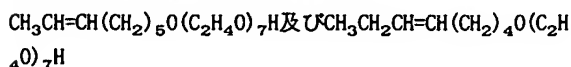
【0028】反応終了後、反応物を減圧下で加熱して溶剤を溜去、続いて濾過を行い下記の平均組成式で示される目的物を得た。

【化2】



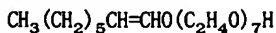
この生成物は淡黄色透明で臭いのない液状であり、粘度は92cSt（25℃）であった。

【0029】生成物の不飽和度を測定したところ0.006モル/100gであり（原料のポリオキシアルキレン化合物の不飽和度は0.229モル/100g）、約4.8重量%の未反応ポリオキシアルキレン化合物を含有していた。生成物の ^{13}C -NMRを測定したところ、不飽和基に起因する部分として123, 124, 129, 130, 131, 132ppmのシグナルが検出された。原料のポリオキシアルキレン化合物の末端2重結合に起因するシグナルは114及び139ppmであった。従って、本生成物中に含有されている未反応ポリオキシアルキレン化合物には、末端に2重結合を有している構造体は存在せず、2重結合が内部転位した



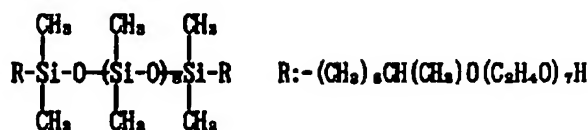
の構造を有する化合物であると同定される。さらに145及び105ppm付近にはシグナルが検出されず、そのため加

水分解性を有する



で示される構造体は生成していないことが確認された。

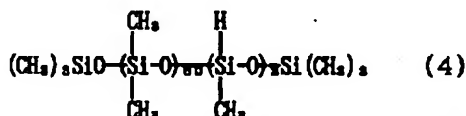
【0030】20mlのバイアルびんに、上記で得られたシリコン化合物（1g）及び 10^{-4} 規定の塩酸（1g）を秤量し、アルミキャップ付ラバーセプタムで密閉した。次いで、60℃で24時間エージングした後、シリンジにより1μlを正確に採取し、水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフを用いてアルデヒド化合物の定量を行った。その結果、不純物として $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CHO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_7\text{H}$ が生成していた場合、これが加水分解されて生成するアルデヒド化合物 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}]$ はもちろんのこと、他のアルデヒド化合物も含有量は100ppm以下であった。さらにラバーセプタムをはずして臭いを官能で調べたところ、異臭の発生は認められなかった。以上のとおり、未



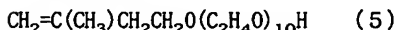
この生成物は淡黄色透明で粘度は95cSt（25℃）であった。しかし、この平均組成式（3）で示されるポリオキシアルキレン化合物は、2級アルコールを開始剤として製造したために、未反応の7-オクテン-2-オールを2重量%含有しており、強い刺激臭があった。そのため、得られたシリコン化合物にも刺激臭が残り、化粧品用途には適さないものであった。

【0032】（比較合成例2）反応器に下記の平均組成式（4）で示されるオルガノハイドロジェンシロキサン478重量部と、

【化4】



イソプレノールにエチレンオキシドを付加して得られ、未反応のイソプレノール含有量が0.5重量%以下で臭いがなく、下記の平均組成式（5）で示されるポリオキシアルキレン化合物



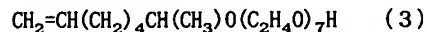
160重量部、及びエタノール400重量部を仕込み、これに塩化白金酸2重量%のエタノール溶液0.2重量部を加え、溶剤の還流下に5時間反応した。

【0033】反応終了後、反応物を減圧下で加熱して溶剤を溜去し、続いて濾過を行い下記の平均組成式で示される生成物を得た。

【化5】

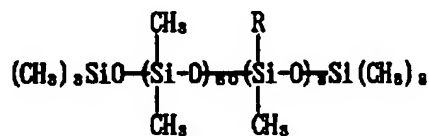
反応不飽和基が残留しているにもかかわらず、シリコン化合物の原体そのものに臭いがなく、水を添加した場合でも経時変化による臭いが発生しない化合物が得られた。

【0031】（比較合成例1）反応器に前記平均組成式（1）で示されるオルガノハイドロジェンシロキサン726重量部と、平均組成式（3）で示されるポリオキシアルキレン化合物



872重量部、及びエタノール400重量部を仕込み、これに塩化白金酸2重量%のエタノール溶液0.2重量部を加え、溶剤の還流下に5時間反応させた。反応物を減圧下で加熱して溶剤を溜去し、続いて濾過を行い下記の平均組成式で示される生成物を得た。

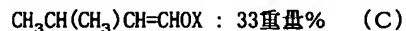
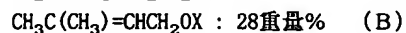
【化3】



この生成物は淡黄色透明で臭いのない液状であり、粘度は460cSt（25℃）であった。

【0034】生成物の不飽和度を測定したところ0.004モル/100gであり（原料のポリオキシアルキレン化合物の不飽和度は0.190モル/100g）、約8重量%の未反応ポリオキシアルキレン化合物を含有していた。生成物の $^1\text{H-NMR}$ を測定したところ、不飽和基に起因する部分として4.7（ややブロードなシングレットピーク）、5.4（トリプレットピーク）、6.2（ダブルットピーク）ppmのシグナルが検出された。原料のポリオキシアルキレン化合物の末端2重結合に起因するプロトンシグナルは4.7ppmであり $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OX}]$ ：Xはポリオキシエチレン残基、2重結合が転位していない成分が一部そのまま残っている。また、5.4ppmのピークは2重結合が内部転位した $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{OX}$ に帰属できる。さらに、6.2ppmのピークも2重結合が内部転位した $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHOX}$ に帰属できる。

【0035】各シグナルの積分比から、それぞれの成分の残留比は

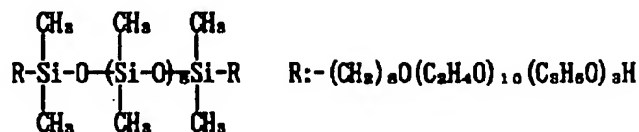


と求められた。これらの未反応物の中で、（C）の構造は酸素原子に隣接した2重結合を有しており、水系に配

合された場合に加水分解してイソバレルアルデヒドを生成すると考えられる。そこで、合成例1と同様に塩酸水を加えてエージングし、ガスクロマトグラフにて分析した結果、1020ppmのイソバレルアルデヒドが検出され、エージング後のサンプルには強い刺激臭が認められた。

【0036】以上のように、末端に2重結合を有した1級アルコールを開始剤としてポリオキシエチレンを付加し、これを用いてポリエーテル変性シリコーンを製造した場合であっても、炭素数が5個以下の不飽和アルコールだと加水分解性を有する副生成物を生ずる。そのため、得られたポリエーテル変性シリコーンは原体自身で臭いがなくとも、水系に配合された時に刺激臭を発生することとなり、化粧品用途に好ましくない。

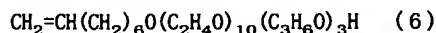
【0037】(合成例2) 反応器に平均組成式(1)で



この生成物は無色透明で臭いのない液状であり、粘度は160cSt (25℃)であった。

【0039】生成物の不飽和度を測定したところ 0.017 モル/100gであり(原料のポリオキシアルキレン化合物の不飽和度は0.135 モル/100g)、約12重量%の未反応ポリオキシアルキレン化合物を含有していた。生成物の¹³C-NMRを測定したところ、不飽和基に起因する部分として123, 124, 129, 130, 131, 132ppmのシグナルが検出された。原料のポリオキシアルキレン化合物の末端2重結合に起因するシグナルは114及び139ppmであり、これらのシグナルは合成例1に示したのと同じに帰属できる。また145及び105ppm付近にはシグナルが検出されず、その

示されるオルガノハイドロジェンシロキサン726重量部と、7-オクテン-1-オールにエチレンオキシド及びプロピレンオキシドを付加して得られ、未反応の7-オクテン-1-オール含有量が0.5重量%以下で臭いがなく、下記の平均組成式(6)で示されるポリオキシアルキレン化合物

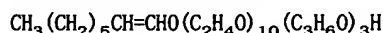


1780重量部、及びエタノール600重量部を仕込み、これに塩化白金酸2重量%のエタノール溶液0.3重量部を加え、溶剤の還流下に5時間反応させた。

【0038】反応終了後、反応物を減圧下で加熱して溶剤を溜去、続いて濾過を行い下記の平均組成式で示される目的物を得た。

【化6】

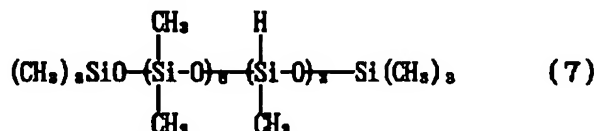
ため加水分解性を有する



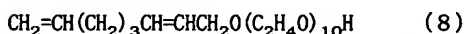
で示される構造体は生成していないことが確認された。合成例1と同様に塩酸水溶液を加えてエージングした結果、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$ はもちろんのこと、他のアルデヒド化合物も含有量は100ppm以下であった。さらにラバーセプタムをはずして臭いを官能で調べたところ、異臭の発生は認められなかった。

【0040】(合成例3) 反応器に平均組成式(7)で示されるオルガノハイドロジェンシロキサン

【化7】



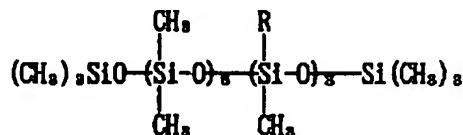
786重量部と、2, 7-オクタジエン-1-オールにエチレンオキシドを付加して得られ、未反応の2, 7-オクタジエン-1-オールの含有量が0.5重量%以下で臭いがなく、下記の平均組成式(8)で示されるポリオキシアルキレン化合物



1870重量部、及び2-プロパノール700重量部を仕込み、これに塩化白金酸2重量%のエタノール溶液0.3重量部を加え、溶剤の還流下に5時間反応させた。

【0041】反応終了後、反応物を減圧下で加熱して溶剤を溜去、続いて濾過を行い下記の平均組成式で示される目的物を得た。

【化8】



この生成物は淡黄色透明で臭いのない液状であり、粘度は520cSt (25℃)であった。

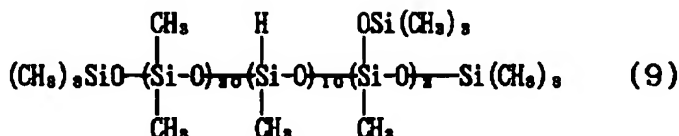
【0042】生成物の不飽和度を測定したところ 0.035 モル/100gであり(原料のポリオキシアルキレン化合物の不飽和度は0.354 モル/100g)、約14重量%の未反応ポリオキシアルキレン化合物を含有していた。生成物の¹³C-NMRを測定したところ、不飽和基に起因する部分として115, 124, 125, 127, 130, 131, 132, 133, 138ppmのシグナ

ルが検出された。原料のポリオキシアルキレン化合物の末端2重結合に起因するシグナルは115及び138ppmであり、また内部2重結合に起因するシグナルは127及び133ppmである。従って、未反応の末端2重結合及び転位していない内部2重結合が残留している他に、末端の2重結合が内部転位した生成物が確認された。しかし、145及び105ppm付近にはシグナルが検出されず、そのため加水分解性を有する酸素原子に隣接した2重結合のないこ

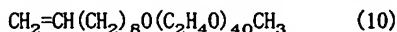
とが確認された。合成例1と同様に塩酸水溶液を加えてエージングした結果、アルデヒド化合物の検出量は100ppm以下であった。さらにラバーセブタムをはずして臭いを官能で調べたところ、異臭の発生は認められなかった。

【0043】(合成例4) 反応器に平均組成式(9)で示されるオルガノハイドロジェンシロキサン

【化9】



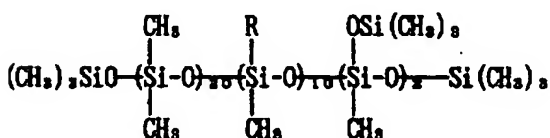
846重量部と、9-デセン-1-オールにエチレンオキシドを付加して得られ、未反応の9-デセン-1-オールの含有量が0.5重量%以下で臭いがなく、下記の平均組成式(10)で示されるポリオキシアルキレン化合物



7020重量部、及び2-プロパノール2000重量部を仕込み、これに塩化白金酸2重量%のエタノール溶液0.5重量部を加え、溶剤の還流下に5時間反応させた。

【0044】反応終了後、反応物を減圧下で加熱して溶剤を溜去、続いて濾過を行い下記の平均組成式で示される目的物を得た。

【化10】

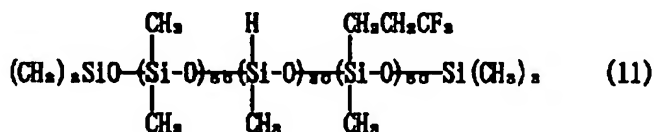


この生成物は臭いがなく、淡黄色で融点が50~60℃の固体であった。

【0045】生成物の不飽和度を測定したところ0.006モル/100gであり(原料のポリオキシアルキレン化合物の不飽和度は0.052モル/100g)、約13重量%の未反応ポリオキシアルキレン化合物を含有していた。生成物の¹³C-NMRを測定したところ、不飽和基に起因する部分として121、122、128、129、130、131ppmのシグナルが検出された。原料のポリオキシアルキレン化合物の末端2重結合に起因するシグナルは113及び138ppmであった。従って、末端に2重結合を有している未反応ポリオキシアルキレン化合物は存在せず、2重結合が内部転位した生成物が確認された。しかし、145及び105ppm付近にはシグナルが検出されず、そのため加水分解性を有する酸素原子に隣接した2重結合のないことが確認された。合成例1と同様に塩酸水溶液を加えてエージングした結果、アルデヒド化合物の検出量は100ppm以下であった。さらにラバーセブタムをはずして臭いを官能で調べたところ、異臭の発生は認められなかった。

【0046】(合成例5) 反応器に平均組成式(11)で示されるオルガノハイドロジェンシロキサン

【化11】

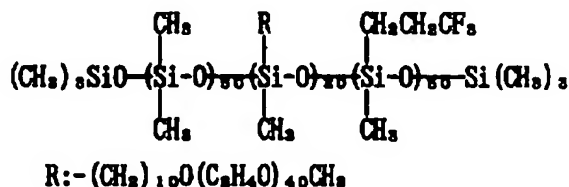


643重量部と、9-デセン-1-オールにエチレンオキシドを付加して得られ、未反応の9-デセン-1-オールの含有量が0.5重量%以下で臭いがなく、前記平均組成式(10)で示されるポリオキシアルキレン化合物1930重量部、及び2-プロパノール2000重量部を仕込み、これに塩化白金酸2重量%のエタノール溶液0.5重量部を

加え、溶剤の還流下に5時間反応させた。

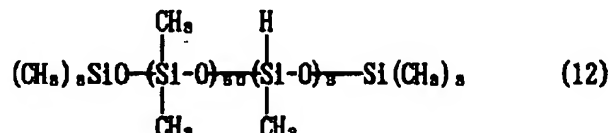
【0047】反応終了後、反応物を減圧下で加熱して溶剤を溜去、続いて濾過を行い下記の平均組成式で示される目的物を得た。

【化12】



この生成物は臭いがなく、淡黄色で融点が50～60℃の固体であった。

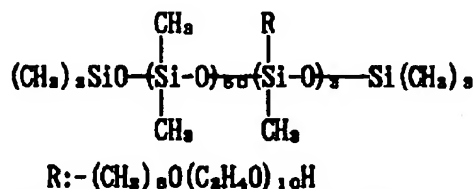
【0048】生成物の不飽和度を測定したところ 0.004モル/100gであり（原料のポリオキシアルキレン化合物の不飽和度は 0.052モル/100g）、約10重量%の未反応ポリオキシアルキレン化合物を含有していた。生成物の¹³C-NMRを測定したところ、不飽和基に起因する部分として121, 122, 128, 129, 130, 131ppmのシグナルが検出された。原料のポリオキシアルキレン化合物の末端2重結合に起因するシグナルは 113及び138ppmであった。従って、末端に2重結合を有している未反応ポリオキシアル



404重量部と、7-オクテン-1-オールにエチレンオキシドを付加して得られ、未反応の7-オクテン-1-オールの含有量が 0.5重量%以下で臭いがなく、平均組成式(13)で示されるポリオキシアルキレン化合物
 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$ (13)
 170重量部、及びエタノール 100重量部を仕込み、これに塩化白金酸 2重量%のエタノール溶液 0.2重量部を加え、溶剤の還流下に5時間反応させた。

【0050】反応終了後、反応物を減圧下で加熱して溶剤を溜去、続いて濾過を行い下記の平均組成式で示される目的物を得た。

【化14】



この生成物は淡黄色透明で臭いのない液状であり、粘度

(実施例1) ファンデーション

(1) オクタメチルシクロテトラシロキサン	35重量%
(2) グリセリルトリイソオクタネート	3重量%
(3) 合成例2のポリエーテル変性シリコン化合物	2重量%
(4) セレシンワックス	10重量%
(5) 顔料	30重量%
(6) イオン交換水	2重量%
(7) グリセリン	12重量%
(8) 1, 3-ブチレングリコール	6重量%

(1)～(4)を80℃に加熱し溶解後、(5)を加え80℃にてホモジナイザーで分散した。さらにあらかじめ80℃に加熱した(6)～(8)の混合物を添加し乳化してから室温まで冷却して乳化ファンデーションを得た。このファンデーションは50℃で30日間放置後も、臭いの経時変化はなかった。

キレン化合物は存在せず、2重結合が内部転位した生成物が確認された。しかし、145及び105ppm付近にはシグナルが検出されず、そのため加水分解性を有する酸素原子に隣接した2重結合のないことが確認された。合成例1と同様に塩酸水溶液を加えてエーijingした結果、アルデヒド化合物の検出量は100ppm以下であった。さらにラバーセブタムをはずして臭いを官能で調べたところ、異臭の発生は認められなかった。

【0049】(合成例6)反応器に平均組成式(12)で示されるオルガノハイドロジェンシロキサン

【化13】

は580cSt (25℃)であった。

【0051】生成物の不飽和度を測定したところ 0.005モル/100gであり（原料のポリオキシアルキレン化合物の不飽和度は 0.176モル/100g）、約10重量%の未反応ポリオキシアルキレン化合物を含有していた。生成物の¹³C-NMRを測定したところ、不飽和基に起因する部分として123, 124, 129, 130, 131, 132ppmのシグナルが検出された。原料のポリオキシアルキレン化合物の末端2重結合に起因するシグナルは 114及び139ppmであった。従って、末端に2重結合を有している未反応ポリオキシアルキレン化合物は存在せず、2重結合が内部転位した生成物が確認された。しかし、145及び105ppm付近にはシグナルが検出されず、そのため加水分解性を有する酸素原子に隣接した2重結合のないことが確認された。合成例1と同様に塩酸水溶液を加えてエーijingした結果、アルデヒド化合物の検出量は100ppm以下であった。さらにラバーセブタムをはずして臭いを官能で調べたところ、異臭の発生は認められなかった。

【0052】

【0053】(比較例1)実施例1のポリエーテル変性シリコン化合物を、比較合成例1で合成したポリエーテル変性シリコン化合物に替えた他は、実施例1と同様にしてファンデーションを得た。このファンデーションは製造した時点で不快臭を有しており、化粧品として好ましくなかった。

【0054】

(実施例2) ヘアリンス

(1) セチルトリメチルアンモニウムクロライド	2重量%
(2) ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド	8重量%
(3) 合成例6のポリエーテル変性シリコン化合物	10重量%
(4) グリセリン	10重量%
(5) ポリエチレングリコール (分子量 300)	8重量%
(6) イオン交換水	62重量%

(1)～(3) 及び (6)を80℃に加熱し溶解した。これに
(4)と(5)を攪拌しながら加えてヘアリンスを得た。こ
のヘアリンスは50℃で30日間放置後も、臭いの経時変化
はなかった。

テル変性シリコン化合物に替えた他は、実施例2と同
様にしてヘアリンスを得た。このヘアリンスは製造した
直後は不快臭がなかったものの、50℃で3日間放置後に
強い不快臭を発生した。

【0055】 (比較例2) 実施例2のポリエーテル変性
シリコン化合物を、比較合成例2で合成したポリエー

【0056】

(実施例3) ヘアトリートメントローション

(1) 合成例1のポリエーテル変性シリコン化合物	2重量%
(2) ジパルミチルジメチルアンモニウムクロライド	1重量%
(3) エタノール	40重量%
(4) プロピレングリコール	6重量%
(5) ジメチルポリシロキサン (25℃での粘度 6cSt)	1重量%
(6) イオン交換水	50重量%

(1)～(3) 及び (5)を溶解し、これにあらかじめ混合し
た(4)と(6)の溶液を添加してローションを得た。この
ローションは50℃で30日間放置後も、臭いの経時変化は

なかった。

【0057】

(実施例4) ハンドクリーム

(1) イオン交換水	6重量%
(2) L-アスパラギン酸ナトリウム	2重量%
(3) グリセリン	57重量%
(4) ソルビトール70%水溶液	10重量%
(5) デカメチルシクロペンタシロキサン	10重量%
(6) ジメチルポリシロキサン (25℃での粘度 6cSt)	10重量%
(7) 合成例6のポリエーテル変性シリコン化合物	5重量%

(5)～(7)を80℃で加熱溶解後、あらかじめ80℃に加熱
しておいた(1)～(4)の混合液を添加し、乳化分散して
ハンドクリームを得た。このハンドクリームは50℃で30

日間放置後も、臭いの経時変化はなかった。

【0058】

(実施例5) 乳液

(1) オクタメチルシクロテトラシロキサン	10重量%
(2) ジメチルポリシロキサン (25℃での粘度 6cSt)	10重量%
(3) セチルイソオクタネート	2重量%
(4) 流動パラフィン(120cSt)	2重量%
(5) ソルビタンジイソステアレート	3重量%
(6) 合成例6のポリエーテル変性シリコン化合物	3重量%
(7) イオン交換水	64重量%
(8) デキストラン硫酸ナトリウム	1重量%
(9) コンドロイチン硫酸ナトリウム	2重量%
(10) グリセリン	3重量%

(1)～(6)を80℃に加熱する。これにあらかじめ80℃に
加熱しておいた(7)～(10)の混合液を添加し、乳化分散
して乳液を得た。この乳液は50℃で30日間放置後も、臭
いの経時変化はなかった。

【0059】

【発明の効果】本発明で使用する前記ポリエーテル変性
シリコン化合物は、末端に2重結合を有する長鎖1級
アルコールにアルキレンオキシドを反応させて得られる

ポリオキシアルキレン化合物とオルガノヒドロジェンシロキサンとの付加反応によって容易に合成され、しかも特別な処理工程なしに原体自身に臭いがないだけでなく、水系に配合された場合であっても経時で発生する臭

いがない。従って、化粧品用として有用であり、このシリコン化合物を用いた臭いの問題のない化粧料が提供された。